

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063513

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C08G 73/00

C08F299/02

C08G 18/64

C08G 18/81

C08G 83/00

C09D 5/00

C09D 11/10

(21)Application number : 10-230507

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 17.08.1998

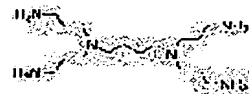
(72)Inventor : KAWASHIMA YOSHINORI
TANAKA HIROAKI
NAKAMURA MINORU

(54) VINYL GROUP-CONTAINING DENDRIMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dendrimer enabling the blending ratio of low-molecular compound(s) problematic in safety and/or performance to be lowered by reaction of a specific vinyl group-contg. compound with a specific polyfunctional compound.

SOLUTION: This liquid dendrimer with a number-average molecular weight of pref. 200-100,000 and viscosity (30° C) of pref. 100,000 cps is obtained by reaction of (C) a polyfunctional compound prepared by Michael addition of (B) an active hydrogen-contg. (meth)acrylate-based compound to (A) a polyamino-based dendrimer with a vinyl group-contg. compound having functional group stoichiometrically equal in amount to the component C and reactive with the active hydrogen in the component C; wherein the component A is e.g. a compound of formula I or formula II. This liquid dendrimer can be directly used as a film-forming material in coating materials or inks, or as an adhesive or the like, as a curable solventless liquid resin, and can also regulate its own viscosity, film formability, etc., through adding a crosslinking agent thereto.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

This Page Blank (uspto)

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-63513

(P2000-63513A)

(43)公開日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 G 73/00		C 0 8 G 73/00	4 J 0 2 7
C 0 8 F 299/02		C 0 8 F 299/02	4 J 0 3 1
C 0 8 G 18/64		C 0 8 G 18/64	4 J 0 3 4
18/81		18/81	4 J 0 3 8
83/00		83/00	4 J 0 3 9
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 27 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-230507

(22)出願日 平成10年8月17日(1998.8.17)

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 川島 美紀

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 田中 洋明

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 中村 稔

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ビニル基含有デンドリマー

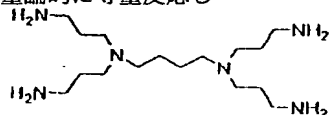
(57)【要約】

【課題】無溶剤型樹脂組成物において高分子量で低粘度のビニル基含有デンドリマーを使用することにより、安全性や物性的に問題のある低分子量化合物の配合率を低減せしめ、作業環境の改善に寄与し、なおかつ従来より用いられているロールコーター、ナイフコーターなどの塗工方法、オフセット印刷、グラビア印刷、凸版印刷、スクリーン印刷などの印刷方式で造膜でき、やはり従来ある紫外線、赤外線、電子線、γ線照射等の活性エネルギー線、特に、電子線、γ線照射等の場合には触媒や開始剤を使用せずに硬化させることができる低粘度で硬化性のビニル基含有デンドリマーを提供することを目的とする。

【解決手段】ポリアミノ系デンドリマーに活性水素含有(メタ)アクリレート系化合物(b)とをマイケル付加させてなる多官能化合物(a)に対し、該多官能化合物(a)が含有する活性水素と反応可能な官能基を有するビニル基含有化合物(c)とを化学量論的に等量反応してなるビニル基含有デンドリマー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミノ系 dendrimer に活性水素含有（メタ）アクリレート系化合物（b）とをマイケル付加させてなる多官能化合物（a）に対し、該多官能化合物（a）が含有する活性水素と反応可能な官能基を有するビニル基含有化合物（c）とを化学量論的に等量反応し



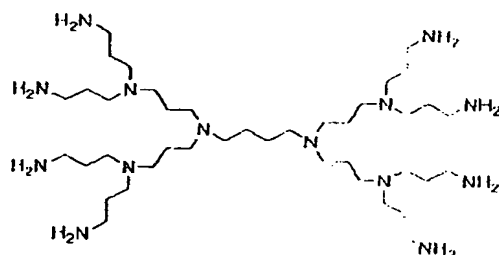
(i)

4-Cascade: 1,4-Diaminobutane[4] propylamine

てなるビニル基含有 dendrimer。

【請求項2】 ポリアミノ系 dendrimer が下記式 (i) または (ii) で示される化合物である請求項1記載のビニル基含有 dendrimer。

【化1】



(ii)

8-Cascade: 1,4-Diaminobutane[4]-(1-azabutylidene)-4-propylamine

【請求項3】 活性水素と反応可能な官能基を有するビニル基含有化合物（c）がイソシアネート基含有ビニル化合物（c-1）である請求項1記載のビニル基含有 dendrimer。

【請求項4】 ビニル基を導入した枝部位の鎖長が原子数 9～70 個である請求項1ないし3いずれか記載のビニル基含有 dendrimer。

【請求項5】 数平均分子量が 200～100000 で、粘度 10000 cps（30℃）以下の液状である請求項1ないし4いずれか記載のビニル基含有 dendrimer。

【請求項6】 活性エネルギー線硬化型である請求項1ないし5いずれか記載のビニル基含有 dendrimer。

【請求項7】 塗料用途である請求項1ないし5いずれか記載のビニル基含有 dendrimer。

【請求項8】 インキ用途である請求項1ないし5いずれか記載のビニル基含有 dendrimer。

【請求項9】 請求項1ないし8いずれか記載のビニル基含有 dendrimer に活性エネルギー線を照射してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、塗料、インキ等の被膜形成材料用または封止剤、成形剤、接着剤、粘着剤用の樹脂として使用することができ、また、熱・放射線硬化型樹脂組成物の硬化剤あるいは反応性希釈剤として使用することができるビニル基含有 dendrimer に関する。更に、本発明は、熱、または放射線硬化型の樹脂として印刷インキ、塗料のビヒクル、または接着剤等として利用することができるビニル基含有 dendrimer に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、塗料、接着剤、粘着剤、インキ、充填剤、成形材料には有機溶剤を含有する樹脂溶液が使われてきた。これらの樹脂溶液は、塗装、充填工程および硬化乾燥工程で大量の有機溶剤を飛散する。地球環境また作業環境への関心の高まりとともに、このような樹脂溶液の使用に対する制限が加えられるようになってきている。その一つの方法として、水溶性樹脂、粉体、ホットメルト等樹脂素材の開発が進められてきた。水系の樹脂組成物は分散媒である水を蒸発させるために多大な熱量を必要とし、更に塗装性を向上する意味から若干の有機溶剤を含むことが多く廃液処理の点からも問題が残っている。また、粉体またはホットメルトの塗装、充填

の場合には、従来の塗装、充填設備と方法が大いに異なるために、新規の設備を導入する必要が生まれる。上記の問題を解決するために、樹脂溶液のハイソリッド化、水溶性樹脂の改良等を行われており、こうした努力により、今後樹脂溶液の使用量は低下の傾向がさらに顕著となると考えられる。しかし、根本的な解決策として、公害、安全衛生、引火、爆発等の問題がなく、広範囲に適用でき、且つ塗工、充填の容易な無溶剤型液状樹脂組成物の開発が強く要望されている。

【0003】無溶剤型液状樹脂組成物の代表的なものとしては、放射線硬化性樹脂組成物を挙げることができる。従来の放射線硬化型樹脂組成物は、各種のアクリレート系モノマー等の低粘度単量体、及びウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、またはエステルアクリレート等の反応性オリゴマー、更に必要に応じてその他の樹脂成分等から構成されている。低粘度単量体は主に反応性希釈剤として組成物の粘度を制御する目的で使用されているが、これを多く含有すると硬化時の体積収縮が大きく、硬化塗膜が脆弱であり、また塗膜中の残留モノマーによる臭気等が問題とされていた。そのため反応性希釈剤の使用量軽減や分子量増加等の改良が望まれていた。

【0004】また硬化物の機械的性能を向上させるには多官能の反応性希釈剤、反応性オリゴマー、更には高分子量樹脂素材等の配合が好ましいが、これらの素材は高粘度または固体のものであるため硬化前組成物の流動特性を考慮すると、多量の反応性希釈剤の配合が必要となりその配合量には限界があった。従って従来の無溶剤型液状樹脂組成物を硬化させていられる硬化物は硬度、強靱性、機械特性、耐薬品性等の硬化物特性に乏しく実用的には溶剤系、水系の樹脂組成物には遙かに及ばない性質であった。塗膜性能を向上させる目的で、多量の高分子量反応性オリゴマーや樹脂素材を配合した放射線硬化型樹脂組成物も開発されているが、塗工可能な粘度まで下げるために低分子量の反応性希釈剤や有機溶剤等を使用しており環境上の改良がなされたとは言い難い現状がある。

【0005】また近年、樹型、星形、 dendromer など高次に分岐された構造を有するポリマーの研究が進むに従い、末端にメタアクリル基を有する dendromer が検討されている (Ref. Shi W. et. al., J Appl Polym Sci, 59, 12, 1945 (1996) ., Moszner N. et. al., Macromol chem phys, 197, 2, 621 (1996) . 特開平8-231864)。しかしながら公知の化合物ではラジエーション硬化系素材としては十

分な硬化性や基材に対する十分な接着性が得られなかった。また粘度としても同一分子量のリニール化合物と比較すると確かに低粘性であるといえるが多量に配合して低粘性の樹脂組成物得るという目的は十分達成されているとはいえない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、十分な塗膜性能を有し、且つ塗工可能な低粘性を備えた無溶剤型樹脂組成物を得ることを目的とし、高分子量でありながら低粘度である多官能性の液状樹脂を使用することにより安全性や性能面に問題のある低分子量化合物の配合率を低減せしめることを可能にしたビニル基含有 dendromer を提供するものである。また本発明は、従来より用いられているロールコーター、ナイフコーターなどの塗工方法、オフセット印刷、グラビア印刷、凸版印刷、スクリーン印刷などの印刷方式で造膜でき、加熱、紫外線、赤外線、電子線、 γ 線照射等の従来からあるトリガーにより硬化することができ、特に電子線、 γ 線照射等の場合には触媒や開始剤を使用せずに硬化させることができるビニル基含有 dendromer を提供するものである。

【0007】本発明者は上記問題を解決するために様々な樹脂系の構造と粘度との相関性等について鋭意研究を行なった結果、一般的な線状ポリマーより樹形ポリマー、更には多分岐ポリマーとポリマーの分子構造を変化させることにより、高分子量でありながら低粘度となること、また1分子中にビニル基等の末端官能基を数多く導入できることを見いだした。更に、従来からある硬化方法、特に電子線を硬化トリガーとして使用することにより高速度で硬化させることができる新しい液状樹脂であるビニル基含有 dendromer を見いだした。

【0008】

【課題を解決するための手段】

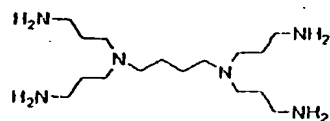
【0009】即ち本発明は、ポリアミノ系 dendromer に活性水素含有 (メタ) アクリレート系化合物 (b) とをマイケル付加させてなる多官能化合物 (a) に対し、該多官能化合物 (a) が含有する活性水素と反応可能な官能基を有するビニル基含有化合物 (c) とを化学量論的に等量反応してなるビニル基含有 dendromer に関する。更に本発明は、ポリアミノ系 dendromer が下記式 (i) または (ii) で示される化合物である上記のビニル基含有 dendromer に関する。

【0010】

【化2】

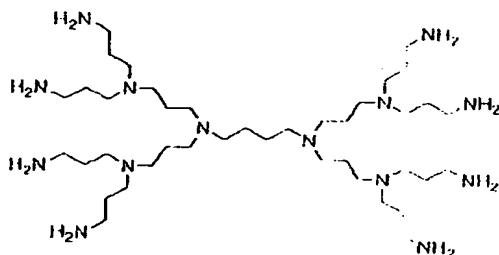
5

6



(i)

4-Cascade: 1,4-Diaminobutane[4] propylamine



(ii)

8-Cascade: 1,4-Diaminobutane[4] (1-azabutylidene) propylamine

【0011】更に本発明は、活性水素と反応可能な官能基を有するビニル基含有化合物(c)がイソシアネート基含有ビニル化合物(c-1)である上記のビニル基含有 dendリマーに関する。更に本発明は、ビニル基を導入した枝部位の鎖長が原子数9~70個である上記のビニル基含有 dendリマーに関する。更に本発明は、数平均分子量が200~100000で、粘度100000 cps (30℃)以下の液状である上記のビニル基含有 dendリマーに関する。更に本発明は、活性エネルギー線硬化型である上記のビニル基含有 dendリマーに関する。更に本発明は、塗料用途である上記のビニル基含有 dendリマーに関する。

【0012】更に本発明は、インキ用途である上記のビニル基含有 dendリマーに関する。更に本発明は、上記のビニル基含有 dendリマーに活性エネルギー線を照射してなる硬化物に関する。

【0013】一般的に dendリマーという用語は、高度に分岐した規則性の高い多分岐化合物に対して使用されてきた。しかしながら最近の dendリマーの合成法に関する研究の進行に伴い、1ステップ法等による dendリティック化合物の開発等、合成法の簡素化を目的とした規則性の低い種々の多分岐化合物が新規 dendリマーとして開発され、その命名法に関しては未だ結論の出ない現状である。そこで、本発明において dendリマーとは三次元的に分岐した多分岐化合物をいい、規則性の

低いハイパーブランチ (hyper-branched) と規則性の高い dendリマーを総称するものとする。斯かる dendリマーは、図1に示したように、コア部位、枝部位、分岐部位、及び末端部位から構成される。図1には更に本発明における最小単位の dendリマーおよび標準的な dendリマーのモデル図と各 dendリマーが含有するコア部位に結合した枝の数、枝部位の数、分岐部位、および末端部位の数を示す。

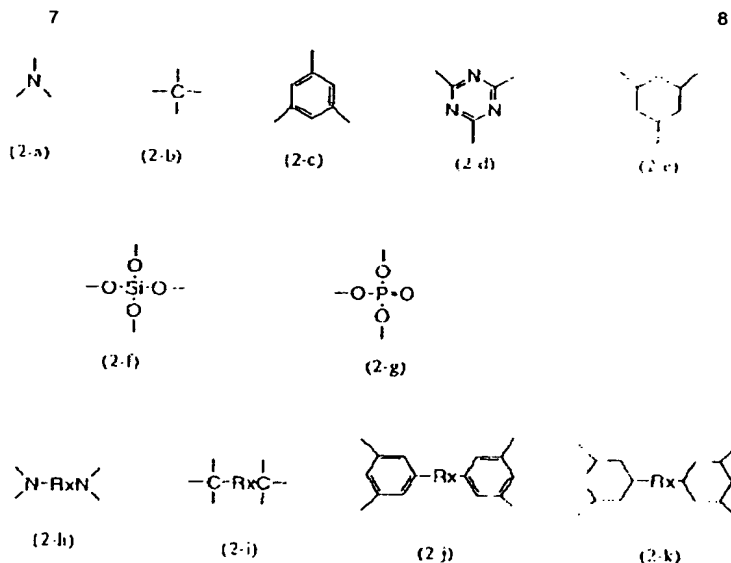
【0014】本発明において、コア部位および分岐部位は少なくとも3つの枝が結合した構造であり、例えば1原子で構成されるものとしては、下記式(2-a)、

(2-b)を挙げられ、環状化合物で構成されるものとしては下記式(2-c)、(2-d)、(2-e)で示されるものが挙げられる。また、式(2-f)や(2-g)で示されるような構造や金属原子もコア部位や分岐部位として例示できる。尚、下記一般式(2-h)~

(2-k)で示された構造はコア部位のみに相当する構造の例示であり、斯かる構造のコア部位は4個以上の枝を有することができ好ましい。またコア部位と分岐部位の区別は dendリマー合成時の出発原料の構造から定められるものとする。下記構造式中R_xは炭素数1~12、好ましくは1~6のアルキレン基である。

【0015】

【化3】

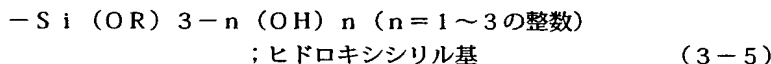
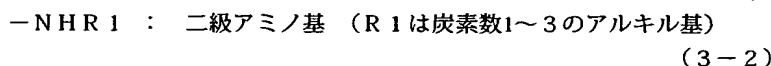


【0016】本発明において枝部位とは、1つのコア部位または分岐部位と、隣接する分岐部位または末端部位とを結合する構成部位の総称であり、構造は特に限定されないが、少なくとも4個の原子から構成されているものとする。また dendrimer 1 分子中に存在する枝部位の数は少なくとも5個、好ましくは7~125個、更に好ましくは9~100個である。また、本発明において、ビニル基含有 dendrimer が含有する末端部位は、基本的に式(8-1)~(8-7)で示したビニル基である。

【0017】また、一般に規則性の正しい dendrimer 場合、その大きさは世代(ジェネレーション)という概念用語で表される。本発明において、上記定義のコア化合物から出発した分岐構造体を第1世代 dendrimer と

いい、第1世代の全末端部位から分岐した分岐構造を有する構造体を第2世代という。図2には、4本の枝が結合したコア部位と末端部位を有する第3世代 dendrimer を示し、さらに図中に各世代を示した。これを本発明における世代の定義とする。

【0018】また、本発明において、多官能化合物(a)が有する活性水素含有末端官能基とは、ビニル基を導入するための反応部位である。本発明において多官能化合物(a)は1分子中に活性水素含有末端官能基を少なくとも3個、好ましくは4個~64個含有し、且つそれに由来する活性水素を5個以上好ましくは6~128個含有する。上記の活性水素含有末端官能基としては、例えば下記で示される活性水素を含有する有機残基を挙げることができる。



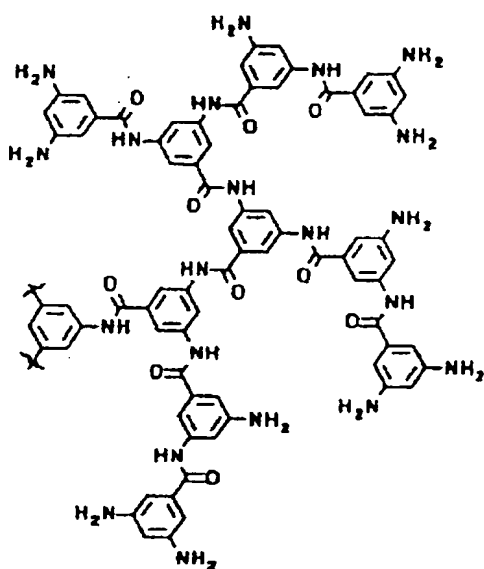
活性水素含有末端官能基の種類は特に限定されないが、結合部の構造により塗膜物性に影響を及ぼすことから基本的には目的とする物性に依りて選択される。一級アミノ基、ヒドロキシシリル基、リン酸基を用いるとより多くのビニル基を導入することができる。

【0019】また本発明において末端にアミノ基を有するポリアミノ系 dendrimer としては、上記式(i)、(ii)で示した、ブチレンジアミンとアクリロニトリルを反応させ、末端のニトリル基をアミンに還元する反応を1ステップとし、この反応を繰り返すことにより得られるプロピレンイミン系 dendrimer (W0093/14147、

US5530092, 特公平7-330631)、アンモニアやエチレンジアミンにメチルアクリレートにマイケル付加し、更にエステルアミド交換反応により末端に二級アミノ基を導入する反応を1ステップとし、必要に応じて繰り返し反応させることにより得られる下記構造式(iv)で示したアミドアミン系 dendrimer (W084/02705, 特公平6-70132)またはその中間生成物、また下記式(iii)、(v)で示される構造の化合物などを挙げることができる。

【0020】

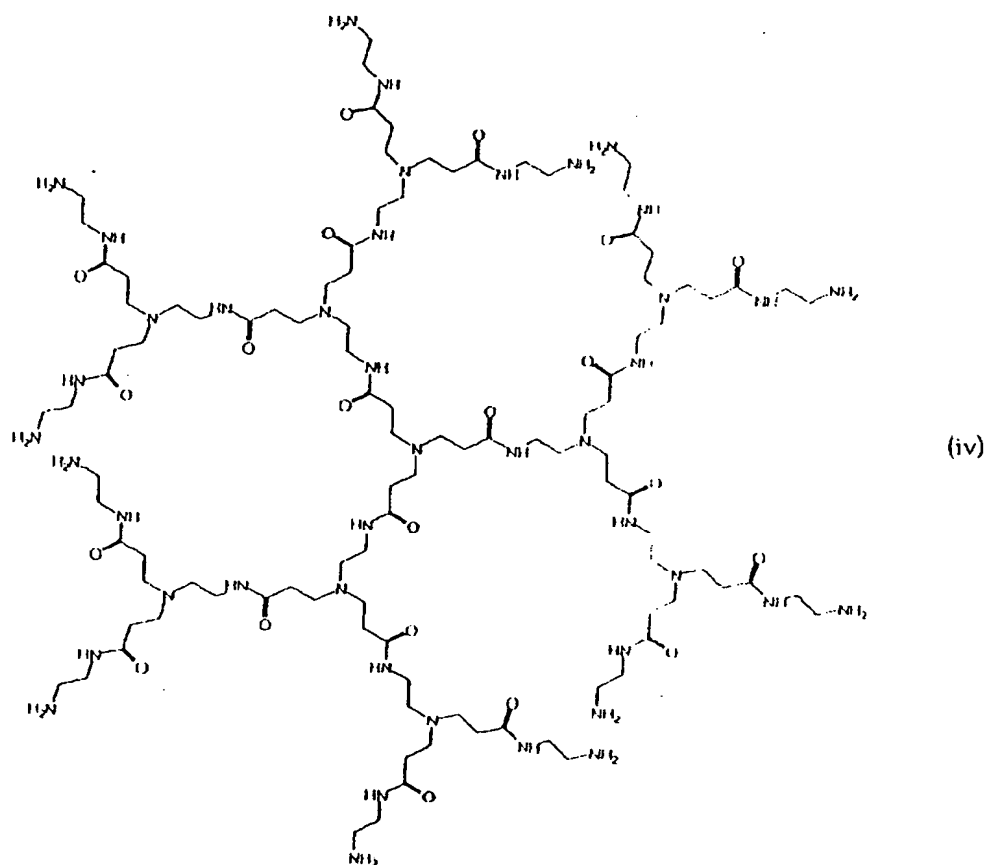
【化4】



(iii)

【0021】

【化5】



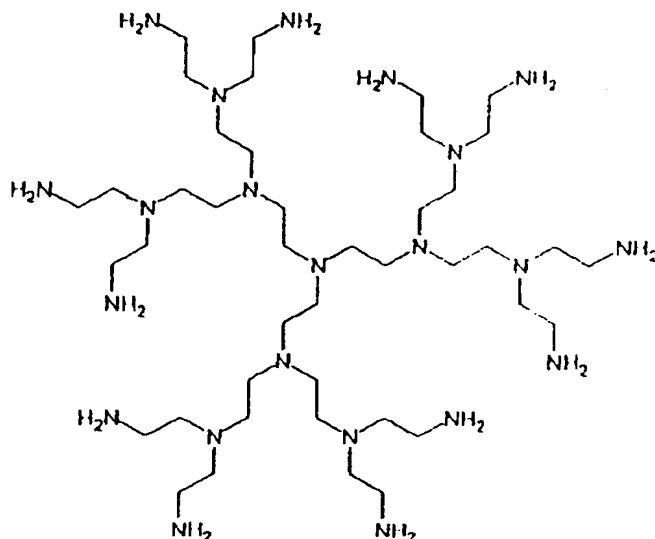
12-Cascade:ammonia[3]:
 (1,4-diaza-5-oxoheptylidene)²:3-aza-4-oxohexylamine

【0022】

【化6】

13

14



(v)

12-Cascade:ammonia[3]:(1-azapropylidene)²:ethylamine

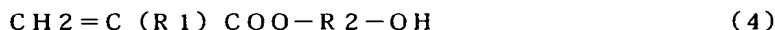
【0023】本発明において使用される規則性の高いデンドリマーの好ましい大きさは、特に限定しないが、好ましくは1～5世代、更に好ましくは1～3世代、特に1または2世代のデンドリマーを用いると好ましい硬化前粘性と硬化後物性を併せ持ったものが得られる。斯かる1世代または2世代のデンドリマーとしては、DSM社より製品化されている上記式(i)または(ii)で示されるポリアミノ系デンドリマーが入手しやすい点から好ましい。

【0024】また本発明において、使用される多官能化合物(a)の数平均分子量は、特に限定しないが、好ましい分子量範囲としては数平均分子量として30～50000、更に好ましくは50～50000の化合物であり、数平均分子量が5000、特に50000以上の場

合、粘度が高くなったり固体であることから取扱い上好ましくない場合もある。

【0025】本発明において、使用される多官能化合物(a)は、一級または二級のアミノ基を有するポリアミノ系デンドリマーと活性水素含有(メタ)アクリレート系化合物(b)とをマイケル付加させることにより得られる。好ましい硬化前粘度と硬化物特性を有するビニル基含有デンドリマーを得ることができる。

【0026】上記の活性水素含有(メタ)アクリル系化合物(b)は、分子中に1個以上の水酸基、カルボキシル基などを有する(メタ)アクリル系化合物であり、例えば下記式(4)で示されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート系化合物、



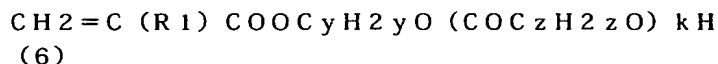
(式中、R1は水素原子またはCH3、R2は炭素数2～22、好ましくは2～16のアルキル基をそれぞれ表す。)

下記式(5)で示されるポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート系化合物、



(式中、R1は水素原子またはCH3、xは1～6、好ましくは2～4の整数、mは1～25、好ましくは4～16の整数をそれぞれ表す。)

下記式(6)で示されるポリラクトンモノ(メタ)アクリレート系化合物、

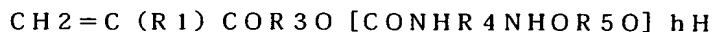


(式中、R1は水素原子またはCH3、yは2～22、好ましくは2～16の整数、zは2～15、好ましくは

3～5の整数、kは1～20、好ましくは1～5の整数をそれぞれ表す。)

または、下記式(7)で示されるウレタンモノ(メタ)アクリレート系化合物である。

【0027】



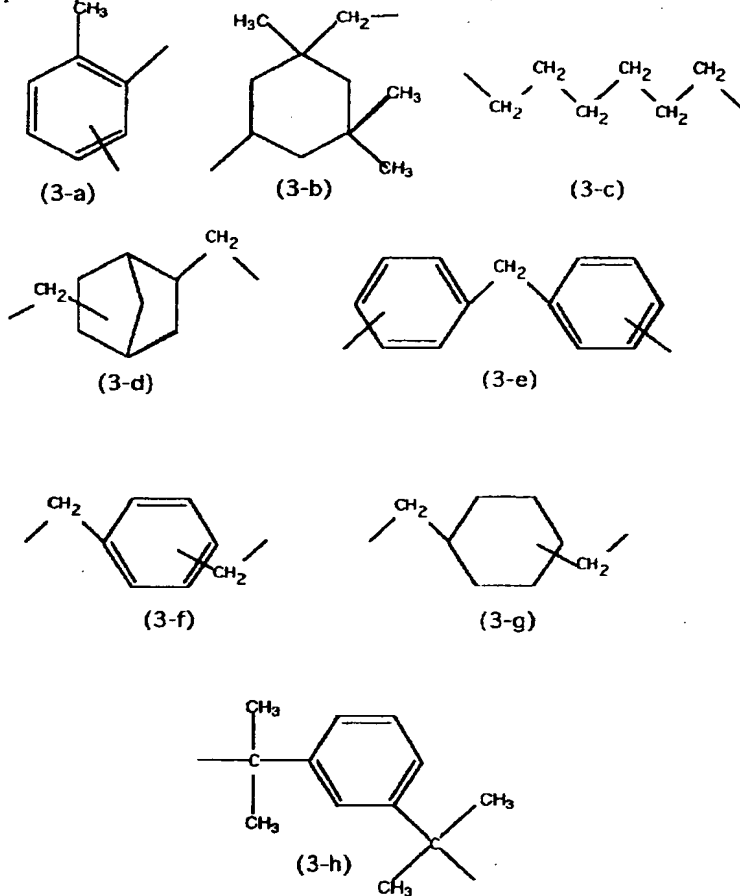
(7)

(式中、R₁は水素原子またはCH₃、R₃は炭素数2～22のアルキル基、R₄は下記式(3-a)～(3-h)で示されるイソシアネート残基、R₅は-(C_pH_{2p}O)_qまたは-C_pH_{2p}-で示される二価アルコ

ール残基、式中、pは1～4の整数、qは1～100の整数、hは1～10の整数をそれぞれ表す。)

【0028】

【化7】



【0029】本発明において、上記活性水素含有(メタ)アクリル系化合物(b)の鎖長としては、硬質な硬化物が必要とされる場合には鎖長の短いものを、また可撓性を向上させる目的では鎖長の長いものが好ましい。上記範囲内では鎖長の延長に伴い分子量が増加するにも係わらずバルク粘度が低下する傾向を示す。上記範囲より長い場合にはビニル基含有 dendrimer のバルク粘度が高くなったり、常温では固体であり、更に硬化性が乏しくなりこともあるため好ましくない。

【0030】更に具体例を挙げると、一般式(4)に示したヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート系化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロ

キシブチル(メタ)アクリレートなどがある。

【0031】一般式(5)で示されるアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート系化合物としては、例えば、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどがある。

【0032】一般式(6)で示されるポリラクトンモノ(メタ)アクリレート系化合物としては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンカプロラクト

ネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンジカプロラクトネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンポリ(重合度3~5)カプロラクトネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシ-6-ヘキサノラクトネートなどがある。

【0033】更に上記一般式(4)~(7)に示した以外にも、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートがあり、またグリセロールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレートなども使用することができる。

【0034】また、分子中にカルボキシル基を有する(メタ)アクリル系化合物としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、または、これらのアルキルもしくはアルケニルモノエステル、フタル酸β-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル、イソフタル酸β-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル、テレフタル酸β-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル、コハク酸β-(メタ)アクリロキシエチルモノエステル、アクリル酸、メタクリル酸等を使用することがで

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$;アクリル基	(8-1)
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}-$;メタアクリル基	(8-2)
$\text{CH}_2=\text{CH}-$;ビニル基	(8-3)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$;アリル基	(8-4)
$-\text{CH}=\text{CH}-$;ジエニル基	(8-5)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$;フェニルビニル基	(8-6)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$;ビニルエーテル基	(8-7)

上記のビニル基のうちラジエーション硬化時の反応性の点からUV硬化ではアクリル基が好ましく、電子線硬化時にはメタクリル基でも比較的高い硬化性が示され、反応性、安全性の両面から好ましいと言える。またアクリル基とビニルエーテル基との併用は硬化性向上の面から好ましい。

【0038】また本発明においてビニル基を導入した枝部位の鎖長とは末端ビニル基が結合した分岐部位の結合原子の次から数えて最初の $\text{X}-\text{CH}=\text{CH}-$ (Xは水素原子または有機残基)構造までのリニヤーに結合した原子数とする。途中で芳香環、シクロ環、ヘテロ環などの環構造を含有する場合は、環構造との結合数を原子数に代えて数えることにする。本発明においてビニル基を導入した枝部位の好ましい鎖長は2~100、更に好ましくは9~70である。

【0039】本発明においてビニル基含有デンドリマーは上記の多官能化合物(a)にビニル基を導入すること

きる。

【0035】本発明において上記、活性水素含有アクリル系化合物(b)の配合量としては、活性水素含有(メタ)アクリル系化合物(b)が少なくとも1個付加されていれば特に制限されないが、ポリアミノ系デンドリマー由来の全活性水素に対して、好ましくは10%以上、更に好ましくは50%以上である。これより少ない場合には多分岐構造が得られにくく、また(b)成分の特徴が十分反映されにくい場合がある。

【0036】上記、多官能化合物(a)の合成方法は従来法に準じて行なうことができるが、メタノール、エタノールなどのアルコールを反応溶媒として用いると副反応が起きにくい。溶媒を用いる際にはポリアミノ系デンドリマーの配合重量に対し、1~100倍使用することが好ましい。また、特に加熱は必要としないが、ポリアミノ系デンドリマーまたは(メタ)アクリル系化合物の分子量が大きい時などには30℃~70℃の範囲で加熱することが好ましい。反応時間は使用するアミノ化合物の種類と反応温度により様々であるが、30分~72時間、一般的には常温で1昼夜程度、50~100℃に加熱すると1~10時間以内には終了する。

【0037】本発明においてビニル基は多官能化合物(a)に反応性を持たせるために導入され、重合性の二重結合を有するものであれば特に限定しないが、以下に好ましい構造を示す。

により得られ、基本的には、多官能化合物(a)が含有する活性水素含有末端官能基と、活性水素と反応可能な官能基を有するビニル基含有化合物(c)との反応によって得られる。本発明において、活性水素と反応可能な官能基は、多官能化合物(a)が含有する活性水素含有末端官能基の種類によって選択されるが、例えば多官能化合物(a)が有する活性水素含有末端官能基が一級または二級アミノ基の場合には、アクリル基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基が好ましく、また、活性水素含有末端官能基が水酸基の場合にはイソシアネート基、エポキシ基、アルコキシシリル基、リン酸基、またはカルボキシル基が好ましく、さらに活性水素含有末端官能基がカルボキシル基の場合はエポキシ基が好ましい。多官能化合物(a)の末端がアミノ基の場合に使用できる活性水素と反応可能な官能基を有するビニル基含有化合物(c)としては、2-ヒドロキシ-3-アクリロキシプロピルメタクリレート等、アクリロイル基とその他の

ることができる。

【0044】上記のジイソシアネート化合物(c-2)としては、1, 6-ジイソシアナトヘキサン、ジイソシアン酸イソホロン、ジイソシアン酸4, 4'-ジフェニルメタン、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジイソシアン酸トリトルイレン、ジイソシアン酸ヘキサメチレン、ジイソシアン酸4-メチル-m-フェニレン、ナフチレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等を挙げることができる。

【0045】また、本発明において使用されるイソシアネート基と反応可能な官能基を含有するビニル化合物

(c-3) としてはアミノ基、水酸基、カルボキシル基等を有するビニル化合物が挙げられるが、水酸基、カルボキシル基を有するものがイソシアネート基との反応性の面から好ましい。斯かる、水酸基を有する(メタ)アクリル系化合物としては上記の化合物のうち、水酸基を1つだけ含有するものは使用できるが、比較的分子量が低いものの方がジイソシアネートとの反応性の面から好ましく、例えば4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンカプロラクトネート等を挙げることができる。

【００４６】本発明においてビニル基含有デンドリマーは、多官能化合物（ａ）が含有する活性水素と活性水素と反応可能な官能基を有するビニル基含有化合物（ｃ）とは化学量論的に等量配合し、反応せしめることにより得ることができる。例えば多官能化合物（ａ）が有する活性水素含有官能基が、水酸基であり、イソシアネート基含有ビニル化合物（ｃ－１）により末端にビニル基を導入する場合、その合成方法は従来法に準じて行なうことができる。無溶剤系でも合成可能であるが、必要に応じて酢酸エチルやメチルエチルケトンなどを反応溶媒として用いると温度制御が容易であるため副反応が起きにくい。溶媒を用いる際には反応系のNVが20～90%にすることが好ましい。また、必要に応じて通常のウレタン合成時に使用される触媒、例えば、オクチル酸スズ、２－エチルヘキサン酸スズ等のスズ系の触媒等を添加してもよい。好ましい触媒の添加量はイソシアネート基含有ビニル化合物（ｃ－１）対して1～0.01重量%である。反応温度としては30℃～70℃の範囲で加熱することが好ましい。反応時間は、溶剤による希釈率、触媒量、反応温度などにより様々であるが、30分～72時

【0043】上記のイソシアネート基含有ビニル化合物（c-1）としては、例えばメタクリロイルオキシエチルイソシアネート（MOI）、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、（メタ）アクリロイルイソシアネート（MAI）、イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート（TMI）等がある。また、本発明において、ジイソシアネート化合物（c-2）とイソシアネート基と反応可能な官能基を含有するビニル化合物（c-3）とを等モルで反応せしめた化合物もイソシアネート基含有ビニル化合物（c-1）として使用する。

間程度で終了する。

【0047】また、本発明により得られるビニル基含有デンドリマーは、数平均分子量200～100000、好ましくは300～50000更に好ましくは400～40000であり、また100000cps以下、好ましくは50000～500cps、更に好ましくは20000～1000cpsの粘性(30℃)を示す液状である。これより分子量が低いと硬化収縮が激しくなるため好ましくない。また粘度としては造膜可能な粘度範囲である場合には特に問題ではないが、上記の範囲を越えると配合等の取り扱いが不便であること、反応性希釈剤等低分子量化合物の配合量が多くなること、また他成分との溶解性などの点で好ましくない。

【0048】本発明において得られるビニル基含有デンドリマーは、そのままで硬化性の無溶剤液状樹脂として塗料、インキ、等の皮膜形成材料、成形材料、接着剤などとして使用できるが、単官能または多官能の(メタ)アクリル系化合物、ポリイソシアネート、メラミンなどの架橋剤を添加を混合することにより、粘性を調節したり、造膜性、被膜性能を調節することができる。また、同様の理由からアミノ樹脂、フェノール樹脂等の硬化剤樹脂を配合しても差し支えない。また、被膜性能を向上させるため、公知のポリアミド樹脂、セルロース誘導体、ビニル系樹脂、ポリオレフィン、天然ゴム誘導体、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリスチレンなどの汎用ポリマー、ウレタンアクリル樹脂、エポシアクリル樹脂、エステルアクリル樹脂、アルキッド樹脂、ロジン変性アルキッド樹脂、アマニ油変性アルキッド樹脂などのビニル基を有する反応性樹脂、アマニ油、桐油、大豆油などの乾性油等を配合してもよい。ただし、これらの配合量はどれも好ましくは40重量%さらに好ましくは20重量%以下である。さらに、必要に応じて水または有機溶剤、相溶化剤、界面活性剤または、滑剤等を添加してもよい。これらの配合量は、好ましくは20重量%、更に好ましくは10重量%以下である。

【0049】本発明により得られるビニル基含有デンドリマーに染料やカーボンブラック、チタンホワイト、フタロシアニン、アゾ色素、キナクリドン等の顔料からなる着色剤やSi系微粒子、雲母、炭酸カルシウムなど無機充填剤等を適量添加することにより各種印刷インキや着色塗料等として使用することができる。また、活性エネルギー線の照射により硬化せしめる場合には、公知の光重合増感剤や開始剤を添加することができる。

【0050】本発明のビニル基含有デンドリマーは、各種金属、プラスチック、紙などの板、フィルム、シート上に、ロールコータ、バーコータ、ナイフコータなどで塗工あるいは充填でき、-5～300℃の温度条件下で硬化せしめることができる。また、本発明のビニル基含有デンドリマーを用いたインキ、塗料などの被膜形成材

料用組成物は、各種鋼板、アルミニウム板等の金属板、プラスチックフィルム、紙、プラスチックフィルムラミネート紙等の基材にロールコーター、ナイフコーターなどの塗工方法、またはオフセット印刷、グラビア印刷、凸版印刷、シルクスクリーン印刷などの印刷方式など従来からある方法で、0.1～500μmの膜厚で造膜でき、加熱または電子線、紫外線、可視光線、赤外線等の活性エネルギー線を照射することにより硬化せしめることができる。

【0051】電子線照射により硬化せしめる場合には、好ましくは10～1000kV、さらに好ましくは30～300kVの範囲の加速電圧を持つ電子線照射装置が用いられる。低加速電圧の電子線照射装置の方が表面にエネルギーが集中するため薄膜の硬化には効果的であり、塗膜や基材に対するダメージが少ないことから好ましい。この場合の加速電圧は30～70kVの範囲である。また、電子線の照射線量(DOSE)は、好ましくは1～1000kGy、更に好ましくは5～200kGyの範囲である。これより少ないと充分な硬化物が得られにくく、またこれより大きいと塗膜や基材に対するダメージが大きいため好ましくない。

【0052】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

◎構造解析、数平均分子量、および粘度の測定方法

1) 構造解析

ここで合成したビニル基含有デンドリマーの構造は¹H-NMRにより確認した。

2) 数平均分子量：ゲル透過クロマトグラフィー(東ソーSC-8020)

¹H-NMRで解析した数種類の構造既知のビニル基含有デンドリマーからゲルパーメーションクロマトグラフ(GPC)の検量線を独自に作成し、これを基にGPCで測定した結果を採用した。また、分子量分布(Mw/Mn)は、同測定機器において得られる値を採用した。

3) 粘度：レオメータ(レオメトリクス社製：RDS-11、RFS-11)

サンプルの粘度にあわせてレオメトリクス社製レオメータRDS-11(高粘度タイプ)または、RFS-11(低粘度タイプ)で測定した定常粘度(ブリー速度=1～10/secの値)をそれぞれ採用した。

◎電子線照射装置と照射条件

1) エリアビーム型電子線照射装置 Curetron EBC-200-20-30(日新ハイテック)

電子線加速速度：200kV

DOSEは5～80kGyの範囲で電流量により調節した。

2) MIN-EB(AIT社製)

電子線加速速度：60kV

DOSEは5～80kGyの範囲でベルトコンベア速度

で調節した。

【0053】◎実施例、比較例で使用した以下の化合物の略号を記す。

1) 多官能化合物

DAB4: 8-Cascade; 1, 4-Diaminobutane [4]; propylamine

DAB8: 16-Cascade; 1, 4-Diaminobutane [8]; propylamine

2) 活性水素含有(メタ)アクリル系化合物(b)

4HBA: 4-ヒドロキシブチルアクリレート

HEA: 2-ヒドロキシエチルアクリレート

PPG6A: ポリプロピレングリコール(PPG鎖の重合度=6)アクリレート

PEG7A: ポリエチレングリコール(PEG鎖の重合度=7)アクリレート

PCL2A: 2-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンジカプロラクトネート(ダイセル化学(株)製ブラクセルFA-2)

SA: 2-アクリロイルオキシエチルエチルハイドロジェンサクシネート

3) イソシアネート基含有ビニル化合物(c-1)

MOI: メタクリロイルオキシエチルイソシアネート

TMI: ジメチルメタ-イソピロペニルベンジルイソシアネート

および下記合成例1~6に示す合成品

【0054】(合成例1)トリレンジイソシアネート(TDI)と4HBAとの等モル付加体

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、コンデンサー、及び4HBA: 144g、酢酸エチル144gの混合溶液を充填した滴下ロートを備えた1000ミリリットル四つ口丸底フラスコにTDI: 174g、酢酸エチル: 174g、2-エチルヘキサン酸錫: 0.2gを配合し、50℃に設定した湯浴にて加熱攪拌しながら滴下ロート中に充填した上記溶液を1時間で滴下した。滴定法によりNCO価が理論値以下になったところで反応を終了した。

【0055】(合成例2)イソホロンジイソシアネート(IPDA)と4HBAとの等モル付加体

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、コンデンサー、及び4HBA: 144g、酢酸エチル144gの混合溶液を充填した滴下ロートを備えた1000ミリリットル四つ口丸底フラスコにIPDI: 222g、酢酸エチル: 220g、2-エチルヘキサン酸錫: 0.2gを配合し、50℃に設定した湯浴にて加熱攪拌しながら滴下ロート中に充填した上記溶液を1時間で滴下した。滴定法によりNCO価が理論値以下になったところで反応を終了した。

【0056】(合成例3)TDIとHEAとの等モル付加体

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、コンデンサー、

及びHEA: 116g、酢酸エチル120gの混合溶液を充填した滴下ロートを備えた1000ミリリットル四つ口丸底フラスコにTDI: 174g、酢酸エチル: 174g、2-エチルヘキサン酸錫: 0.2gを配合し、50℃に設定した湯浴にて加熱攪拌しながら滴下ロート中に充填した上記溶液を1時間で滴下した。滴定法によりNCO価が理論値以下になったところで反応を終了した。

【0057】(合成例4)IPDIとHEAとの等モル付加体

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、コンデンサー、及びHEA: 116g、酢酸エチル120gの混合溶液を充填した滴下ロートを備えた1000ミリリットル四つ口丸底フラスコにIPDI: 222g、酢酸エチル: 220g、2-エチルヘキサン酸錫: 0.2gを配合し、50℃に設定した湯浴にて加熱攪拌しながら滴下ロート中に充填した上記溶液を1時間で滴下した。滴定法によりNCO価が理論値以下になったところで反応を終了した。

【0058】(合成例5)ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)とHEAとの等モル付加体

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、コンデンサー、及びHEA: 116g、酢酸エチル120gの混合溶液を充填した滴下ロートを備えた1000ミリリットル四つ口丸底フラスコにHMDI: 168g、酢酸エチル: 170g、2-エチルヘキサン酸錫: 0.2gを配合し、50℃に設定した湯浴にて加熱攪拌しながら滴下ロート中に充填した上記溶液を1時間で滴下した。滴定法によりNCO価が理論値以下になったところで反応を終了した。

【0059】(合成例6)HMDIと4HBAとの等モル付加体

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、コンデンサー、及び4HBA: 144g、酢酸エチル140gの混合溶液を充填した滴下ロートを備えた1000ミリリットル四つ口丸底フラスコにHMDI: 168g、酢酸エチル: 170g、2-エチルヘキサン酸錫: 0.2gを配合し、50℃に設定した湯浴にて加熱攪拌しながら滴下ロート中に充填した上記溶液を1時間で滴下した。滴定法によりNCO価が理論値以下になったところで反応を終了した。

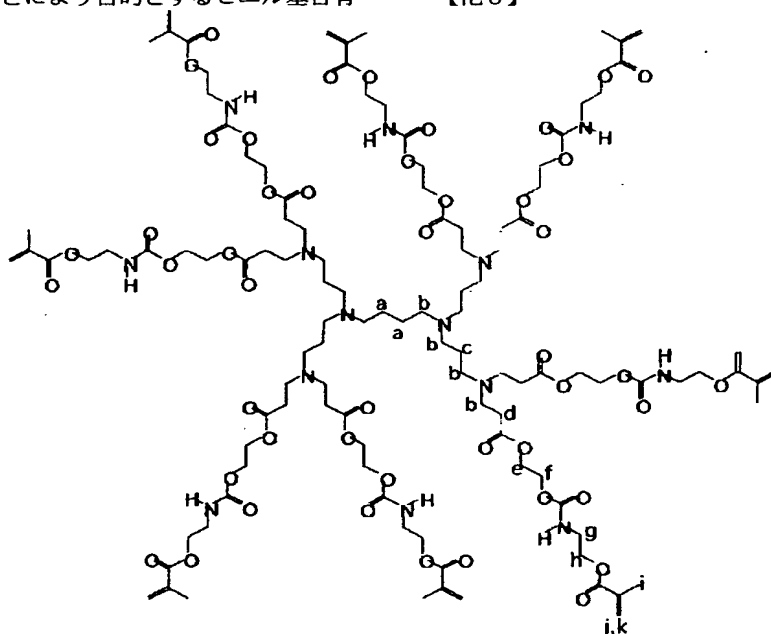
【0060】(実施例1)攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた1000ミリリットル四つ口丸底フラスコにDAB4: 31.6g、HEA: 92.8g、酢酸エチル: 125gを配合し、75℃に設定した湯浴にて3時間還流させた後、一部サンプリングし、¹H-NMRを測定したところ、アクリル基由来のプロトンピークがほぼ消失していた。そこで、湯浴温度を60℃に下げ、MOI: 118gと酢酸エチル: 120gの混合溶液を添加し、更に10~30分

後、2-エチルヘキサン酸錫：0.6 gを添加した。3～4時間加熱撹拌を続け、IRチャートのNCO基特性吸収（ 2270 cm^{-1} ）が消失した時点を反応終点とした。更に、反応溶媒として用いた酢酸エチルをエバポレータで脱溶剤することにより目的とするビニル基含有

デンドリマーを得た。得られたビニル基含有デンドリマーの $^1\text{H-NMR}$ チャートを図3に、その帰属を下図に示した。また、物性値を表1に示した。

【0061】

【化8】



【0062】（実施例2）撹拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500ミリリットル四つ口丸底フラスコにDAB4：31.6 g、4HBA：115 g、酢酸エチル：63 g、メタノール：30 gを配合し、75℃に設定した湯浴にて3時間還流させた後、一部サンプリングし、 $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、アクリル基由来のプロトンピークがほぼ消失していた。そこで、反応器とコンデンサーの間に分流通をセッ

30

トし、80℃の湯浴にて常圧で加温・撹拌を続けながら溶媒を留去した、さらにコンデンサー上部から真空ラインを接続し、70℃に下げた湯浴で40 mmHg以下まで減圧することにより酢酸エチルおよびメタノールを完全に留去したところ、粘稠な液状樹脂を得た（収率9

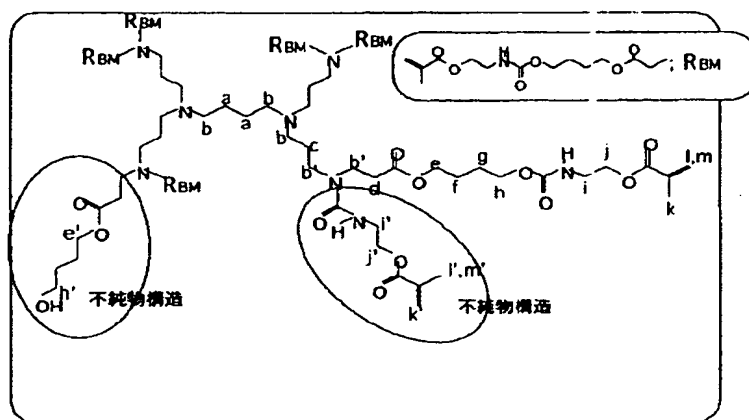
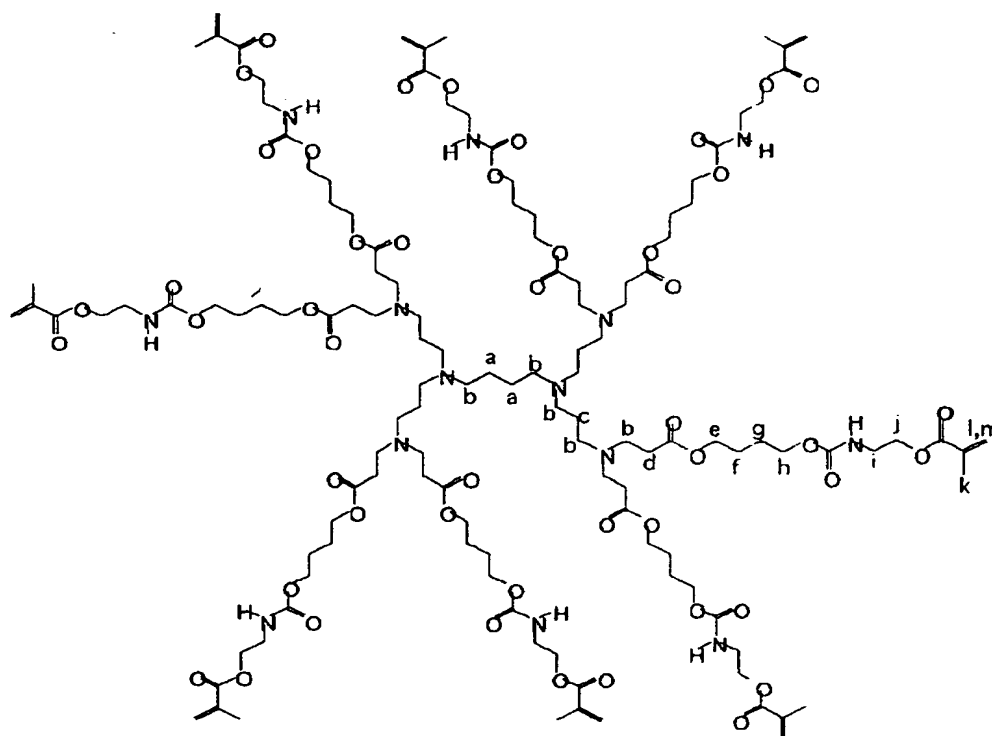
8%）。そこで、湯浴温度70℃のまま、MOI：115 g、酢酸エチル：260 gを添加し、更に10分後、2-エチルヘキサン酸錫：0.6 gを添加した。3時間加熱撹拌を続け、IRチャートのNCO基特性吸収（ 2270 cm^{-1} ）が消失した時点を反応終点とした。更に、反応溶媒として用いた酢酸エチルをエバポレータで脱溶剤することにより目的とするビニル基含有デンドリマーを得た。得られたビニル基含有デンドリマーの $^1\text{H-NMR}$ チャートを図4に、その帰属を下図に示した。また、物性値を表1に示した。

【0063】

【化9】

27

28

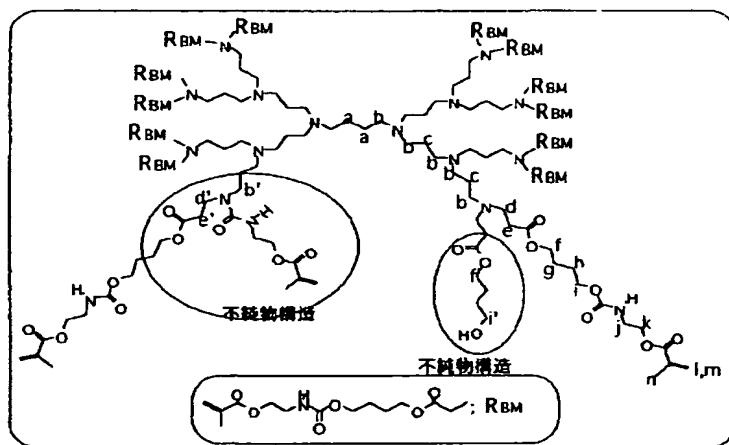
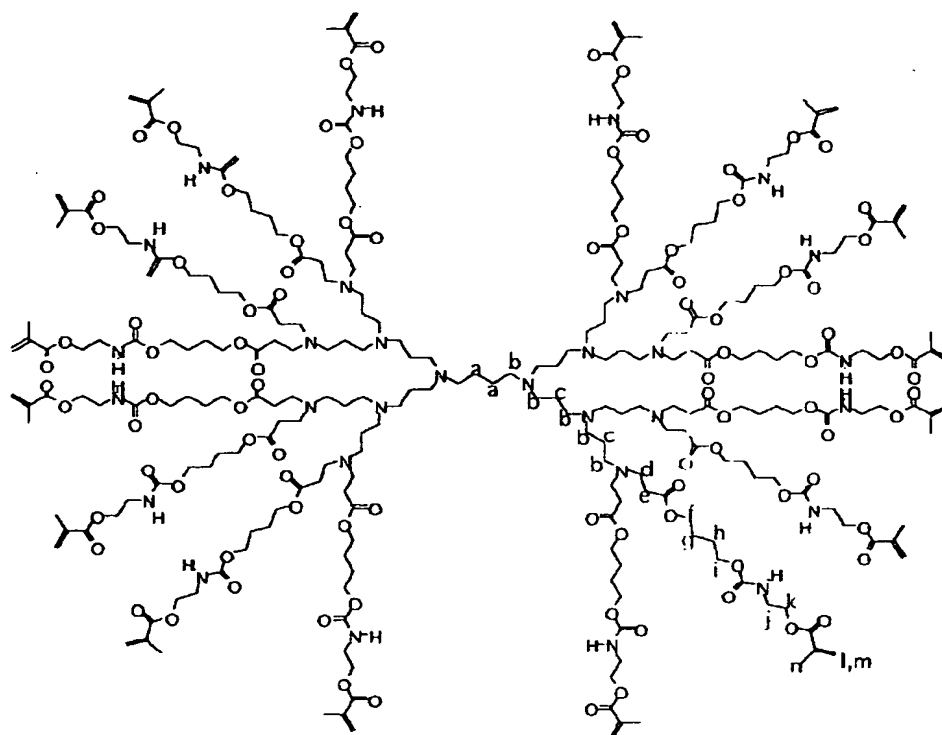


【0064】（実施例3）攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500ミリリットル四つ口丸底フラスコにDAB8：36.65g、4HBA：115g、酢酸エチル：65g、メタノール：30gを配合し、75℃に設定した湯浴にて3時間還流させた後、一部サンプリングし、1H-NMRを測定したところ、アクリル基由来のプロトンピークがほぼ消失していた。そこで、反応器とコンデンサーの間に分流管をセットし、80℃の湯浴にて常圧で加温・攪拌を続けながら溶媒を留去した、さらにコンデンサー上部から真空ラインを接続し、70℃に下げた湯浴で40mmHg以下まで減圧することにより酢酸エチルおよびメタノールを完全に留去したところ、粘稠な液状樹脂を得た（収率

97%）。そこで、湯浴温度70℃のまま、MOI：114g、酢酸エチル：265gを添加し、更に10分後、2-エチルヘキサン酸錫：0.6gを添加した。4時間加熱攪拌を続け、IRチャートのNCO基特性吸収（2270cm⁻¹）が消失した時点を反応終点とした。更に、反応溶媒として用いた酢酸エチルをエバポレータで脱溶剤することにより目的とするビニル基含有デンドリマーを得た。得られたビニル基含有デンドリマーの1H-NMRチャートを図5に、その帰属を下图に示した。また、物性値を表1に示した。

【0065】

【化10】



【0066】（実施例4）攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500ミリリットル四つ口丸底フラスコにDAB4：31.6g、PPG6A：382g、酢酸エチル：178g、メタノール：30gを配合し、75℃に設定した湯浴にて4時間還流させた後、一部サンプリングし、¹H-NMRを測定したところ、アクリル基由来のプロトンピークがほぼ消失していた。そこで、反応器とコンデンサーの間に分流管をセットし、80℃の湯浴にて常圧で加温・攪拌を続けながら溶媒を留去した、さらにコンデンサー上部から真空ラインを接続し、70℃に下げた湯浴で40mmHg以下まで減圧することにより酢酸エチルおよびメタノールを完全に留去したところ、粘稠な液状樹脂を得た（収

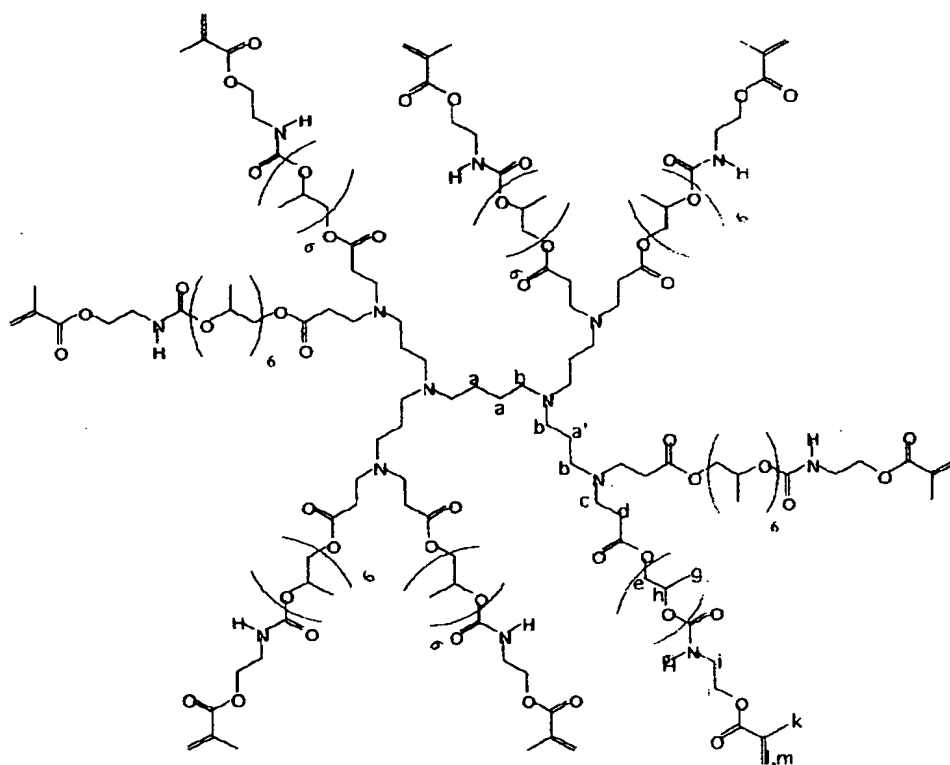
率98%）。そこで、湯浴温度70℃のまま、MOI：115g、酢酸エチル：530gを添加し、更に10分後、2-エチルヘキサン酸錫：0.6gを添加した。3時間加熱攪拌を続け、IRチャートのNCO基特性吸収（2270cm⁻¹）が消失した時点を確認した。更に、反応溶媒として用いた酢酸エチルをエバポレータで脱溶剤することにより目的とするビニル基含有デンドリマーを得た。得られたビニル基含有デンドリマーの¹H-NMRチャートを図6に、その帰属を下図に示した。また、物性値を表1に示した。

【0067】

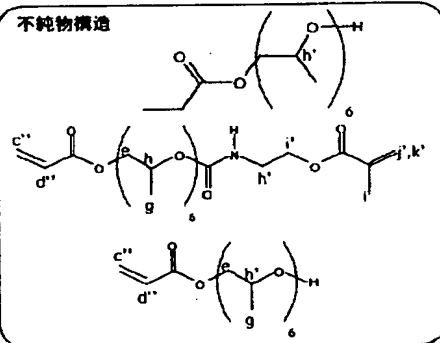
【化11】

31

32



不純物構造

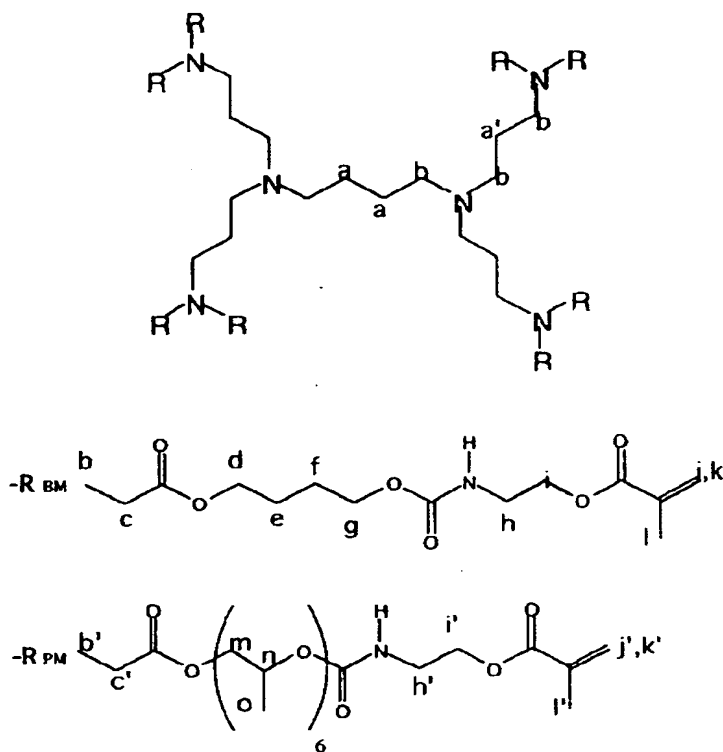


【0068】（実施例5）攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、及びコンデンサーを備えた500ミリリットル四つ口丸底フラスコにDAB4：31.6g、4HBA：57.5g、PPG6A：191g、酢酸エチル：120g、メタノール：30gを配合し、75℃に設定した湯浴にて4時間還流させた後、一部サンプリングし、¹H-NMRを測定したところ、アクリル基由来のプロトンピークがほぼ消失していた。そこで、反応器とコンデンサーの間に分流管をセットし、80℃の湯浴にて常圧で加温・攪拌を続けながら溶媒を留去した、さらにコンデンサー上部から真空ラインを接続し、70℃に下げた湯浴で40mmHg以下まで減圧することにより酢酸エチルおよびメタノールを完全に留去したとこ

ろ、粘稠な液状樹脂を得た（収率98%）。そこで、湯浴温度70℃のまま、MOI：115g、酢酸エチル：395gを添加し、更に10分後、2-エチルヘキサン酸錫：0.6gを添加した。3時間加熱攪拌を続け、IRチャートのNCO基特性吸収（2270cm⁻¹）が消失した時点を反応終点とした。更に、反応溶媒として用いた酢酸エチルをエバポレータで脱溶剤することにより目的とするビニル基含有 dendritic マーを得た。得られたビニル基含有 dendritic マーの¹H-NMRチャートを図7に、その帰属を下図に示した。また、物性値を表1に示した。

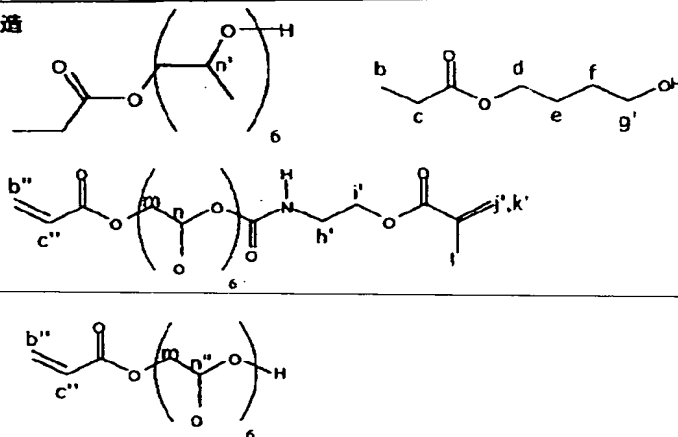
【0069】

【化12】



(ここで、-Rは-R_{BM}または-R_{PM}であり、-R_{BM}:-R_{PM}=1:1(mol ratio)である)

不純物構造



【0070】(実施例6～23) 攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、滴下ロート、及びコンデンサーを備えた四つ口丸底フラスコに表1中に示した多官能化合物(a)およびこれと当量の酢酸エチルを仕込み、また、滴下ロートには活性水素含有アクリル系化合物(b)を

50 酢酸エチルにて75重量%になるように希釈した溶液を仕込んだ。フラスコ内を攪拌しながら滴下ロートに仕込んだ活性水素含有アクリル系化合物(b)を滴下した。活性水素含有アクリル系化合物(b)としてHEAを用いた場合以外は、更に多官能化合物(a)と同モル数の

メタノールをフラスコ（反応系）内に添加した。反応系を75℃に設定した湯浴に浸漬して4時間還流させた後、一部サンプリングし、¹H-NMRを測定し、アクリル基由来のプロトンピークの消失により終点確認とした。その後、反応器とコンデンサーの間に分流通管をセットし、80℃の湯浴にて常圧で加温・攪拌を続けながら溶媒を留去した。さらにコンデンサー上部から真空ラインを接続し、70℃に下げた湯浴で40mmHg以下まで減圧することにより酢酸エチルおよびメタノールを完全に留去したところ、粘稠な液状物（変性された多官能化合物（a））を得た。さらに湯浴温度を60℃に下げ、新たに酢酸エチルをNV50%になるように添加し、変性された多官能化合物（a）が含有する活性水素と化学量論的に等量となるようにイソシアネート基含有ビニル化合物（c-1）を添加し、更に反応系全体の濃度が50%になるように酢酸エチルにて希釈した。更に

10分後、2-エチルヘキサン酸錫をイソシアネート基含有ビニル化合物（c-1）の0.5重量%添加した。そのまま3時間以上加熱攪拌を続け、IRチャートのNCO基特性吸収（2270cm⁻¹）が消失した時点を反応終点とした。更に、反応溶媒として用いた酢酸エチルをエバポレータで脱溶剤することにより目的とするビニル基含有デンドリマーを得た。得られたビニル基含有デンドリマー合成時の原料組成と得られたビニル基含有デンドリマーの特性を併せて表1に示す。また、比較例1～3として同様の方法により測定した市販のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DHPA)、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリアクリレート(TMPT3EO, TMPT6EO)の物性評価結果も併せて示す。

【0071】

【表1】

	原料組成(a)/(b)/(c-1) (モル比)	官能 基数	純度 (%)	平均分子量 (Mn)	粘度(30℃) (cps)
実施例1	DAB4/HEA/MOI=1/8/8	8	93	2331	4360
実施例2	DAB4/4HBA/MOI=1/8/8	8	89	2446	4440
実施例3	DAB8/4HBA/MOI=1/16/16	16	78	4047	7600
実施例4	DAB4/PPG6A/MOI=1/8/8	8	70	4146	620
実施例5	DAB4/(4HBA/PPG6A)/MOI=1/(4/4)/8	8	75	3206	1320
実施例6	DAB8/PPG6A/MOI=1/16/16	16	66	7760	1830
実施例7	DAB4/PEG7A/MOI=1/8/8	8	68	3747	780
実施例8	DAB4/PCL2A/MOI=1/8/8	8	70	3167	7200
実施例9	DAB8/PCL2A/MOI=1/16/16	16	65	5868	6500
実施例10	DAB8/4HBA/(TMI/MOI)=1/16/(8/8)	16	79	4747	6820
実施例11	DAB4/HEA/(合成例4)=1/8/8	8	90	3599	6230
実施例12	DAB4/4HBA/(合成例4)=1/8/8	8	80	3436	5920
実施例13	DAB4/PPG6A/(合成例4)=1/8/8	8	73	5412	1520
実施例14	DAB4/(PPG6A/HEA)/(合成例4)=1/(4/4)/8	8	78	4496	4320
実施例15	DAB4/(PPG6A/4HBA)/(合成例4)=1/(2/6)/8	8	68	3607	3960
実施例16	DAB4/4HBA/(合成例5)=1/8/8	8	69	2715	4750
実施例17	DAB4/HEA/(合成例6)=1/8/8	8	86	3277	3970
実施例18	DAB4/PPG6A/(合成例1)=1/8/8	8	67	4923	3260
実施例19	DAB4/PCL2A/(合成例2)=1/8/8	8	65	4146	7930
実施例20	DAB4/PPG6A/(合成例3)=1/8/8	8	63	4527	6890
実施例21	DAB8/HEA/(合成例6)=1/16/16	16	86	6614	6880
実施例22	DAB8/PCL2A/(合成例4)=1/16/16	16	74	8824	9650
実施例23	DAB8/4HBA/(合成例4)=1/16/16	16	80	6268	1030
比較例1	DHPA	6		550	5900
比較例2	TMPT3EO	3		430	60
比較例3	TMPT6EO	3		560	75

【0072】（実施例24～47、比較例4～6）実施例1～42で得られたビニル基含有デンドリマーを#6のバーコーターで4種類のフィルム（評価用の基材のサイズ→厚さ；20μm、幅；5cm、長さ；20cm）上に塗布し種々のDOSE（5、20、40kgGy）で電子線を照射した。表2に、使用したビニル基含有デンドリマーの種類と電子線照射により得られた塗膜の硬化特性（指触試験→×：タック有、△：タック無だが爪で傷付き有、○：タック無爪による傷つき無）、基材接着性（セロテープ剥離試験による塗膜未剥離率）および、

耐溶剤性（MEKラビング試験50回前後の重量変化より求めた残存率）、カール性（基材フィルム変型性の官能試験により評価→○：カール無、△：端が反る程度、×：フィルムが巻いてしまう）、耐摩耗性の評価結果を示す。また表2中に比較例4～6として市販のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリアクリレート(TMPT3EO, TMPT6EO)の評価結果も併せて示す。

【0073】

【表2】

	硬化条件	硬化性				基材接着性				耐溶 剤性 (%)	耐熱 性	耐摩 耗性	
		電子線加速電圧											
		60kV 200kV											
ビニル基含有デンドリマー													
原料組成(a)/(b)/(c-1) (モル比)		(kGy)				200kV, 20kGy				基材,PET			
		5	20	5	20	PE	OPP	NY	PET	200kV, 20kGy			
実施例24	DAB4/HEA/MOI=1/8/8	○	○	○	○	○	○	△	○	100	○	○	
実施例25	DAB4/4HBA/MOI=1/8/8	○	○	○	○	○	○	○	○	100	○	○	
実施例26	DAB8/4HBA/MOI=1/16/16	○	○	○	○	○	○	○	○	100	○	○	
実施例27	DAB4/PPG6A/MOI=1/8/8	△	○	△	○	○	○	○	△	96	○	△	
実施例28	DAB4/(4HBA/PPG6A)/MOI=1/(4/4)/8	○	○	△	○	○	○	○	○	97	○	○	
実施例29	DAB8/PPG6A/MOI=1/16/16	○	○	△	○	○	○	○	△	97	○	△	
実施例30	DAB4/PEG7A/MOI=1/8/8	○	○	△	○	○	○	○	○	97	○	△	
実施例31	DAB4/PCL2A/MOI=1/8/8/8	○	○	○	○	○	○	○	○	98	○	○	
実施例32	DAB8/PCL2A/MOI=1/16/16	○	○	○	○	○	○	○	○	98	○	○	
実施例33	DAB8/4HBA/(TM/MOI)=1/16/(8/8)	○	○	△	○	○	○	△	○	90	○	△	
実施例34	DAB4/HEA/(合成例4)=1/8/8	○	○	○	○	○	○	△	○	100	○	○	
実施例35	DAB4/4HBA/(合成例4)=1/8/8	○	○	○	○	○	○	△	○	100	○	○	
実施例36	DAB4/PPG6A/(合成例4)=1/8/8	○	○	○	○	○	○	○	○	98	○	△	
実施例37	DAB4/(PPG6A/HEA)/(合成例4)=1/(4/4)/8	○	○	○	○	○	○	○	○	98	○	△	
実施例38	DAB4/(PPG6A/4HBA)/(合成例4)=1/(2/6)/8	○	○	○	○	○	○	○	○	97	○	○	
実施例39	DAB4/4HBA/(合成例5)=1/8/8	○	○	○	○	○	○	○	○	100	○	○	
実施例40	DAB4/HEA/(合成例6)=1/8/8	○	○	○	○	○	○	○	○	100	○	○	
実施例41	DAB4/PPG6A/(合成例1)=1/8/8	○	○	○	○	○	○	○	○	97	○	△	
実施例42	DAB4/PCL2A/(合成例2)=1/8/8	○	○	○	○	○	○	○	○	98	○	○	
実施例43	DAB4/PPG6A/(合成例3)=1/8/8	○	○	○	○	○	○	○	○	95	○	△	
実施例44	DAB8/HEA/(合成例6)=1/16/16	○	○	○	○	○	○	○	○	99	○	○	
実施例45	DAB8/PCL2A/(合成例4)=1/16/16	○	○	○	○	○	○	○	○	97	○	○	
実施例46	DAB8/4HBA/(合成例4)=1/16/16	○	○	○	○	○	○	△	○	100	○	○	
比較例4	DPHA	○	○	○	○	△	×	×	×	100	×	○	
比較例5	TMPT3EO	○	○	○	○	×	×	×	×	100	×	○	
比較例6	TMPT6EO	○	○	○	○	×	×	×	○	98	△	△	

【0074】

【発明の効果】本発明により無溶剤型の硬化性樹脂として高分子量でありながら低粘度である多官能性の液状樹脂を使用することにより、通常の無溶剤型の硬化性樹脂組成物に使用されている安全性や物性的に問題のある低分子量化合物の配合率を低減もしくは不含とせしめることにより作業環境の改善に寄与し、かつ従来より用いられているロールコーター、ナイフコーターなどの塗工方法、オフセット印刷、グラビア印刷、凸版印刷、スクリーン印刷などの印刷方式で造膜でき、加熱、紫外線、赤外線、電子線、γ線照射等の従来からあるトリガーにより硬化することができ、特に電子線、γ線照射等の場合には触媒や開始剤を使用せずに硬化させることができる多分枝化合物を提供するものである。

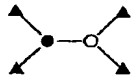
【図面の簡単な説明】

【図1】デンドリマーのモデル図

【図2】デンドリマーのモデル図

【図3】実施例1で得られたビニル基含有デンドリマーの¹H-NMRチャート【図4】実施例2で得られたビニル基含有デンドリマーの¹H-NMRチャート【図5】実施例3で得られたビニル基含有デンドリマーの¹H-NMRチャート【図6】実施例4で得られたビニル基含有デンドリマーの¹H-NMRチャート【図7】実施例5で得られたビニル基含有デンドリマーの¹H-NMRチャート

【図1】



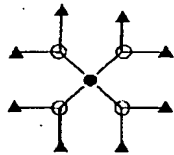
<最小構造>

コア部位からの枝数：3個

分岐部位数：1個

枝部位数：5個

末端部位数：4個



<標準構造>

コア部位からの枝数：4個

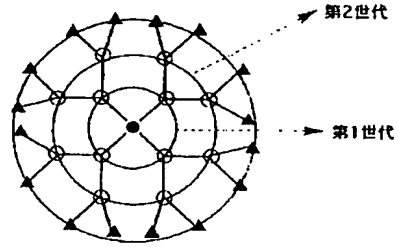
分岐部位数：4個

枝部位数：12個

末端部位数：8個

- コア部位
- 分岐部位
- 枝部位
- ▲ 末端部位

【図2】



<第3世代デンドリマー>

- コア部位
- 分岐部位
- 枝部位
- ▲ 末端部位

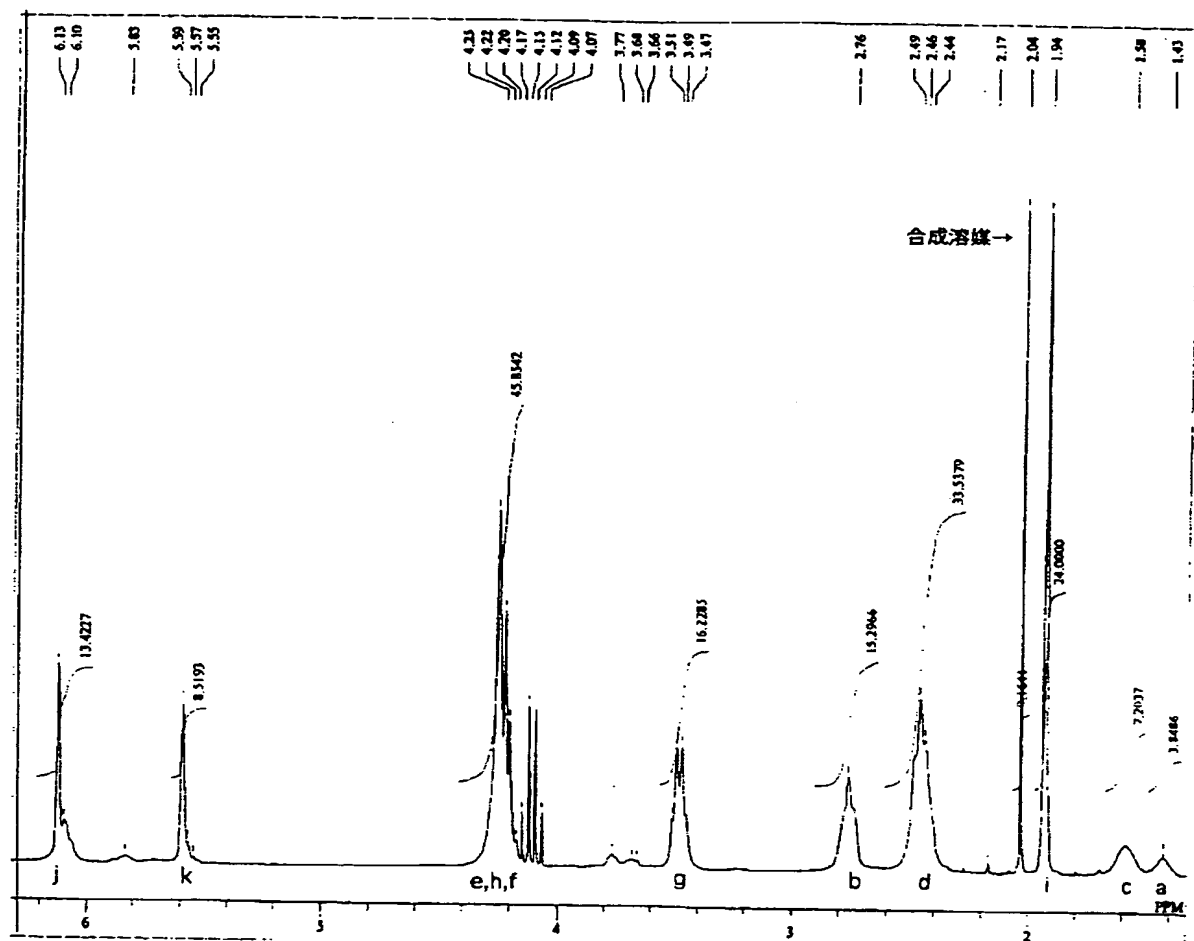
コア部位からの枝数：4個

分岐部位数：12個

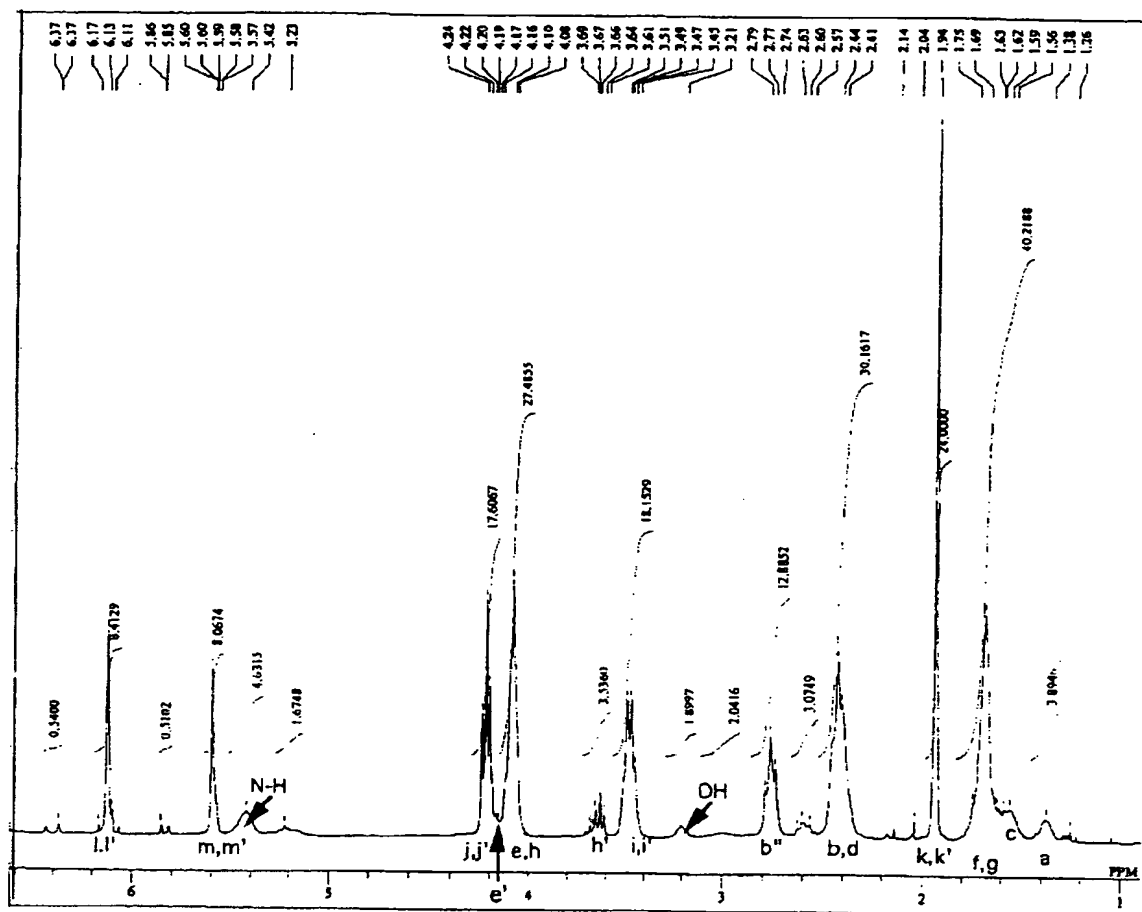
枝部位数：28個

末端部位数：16個

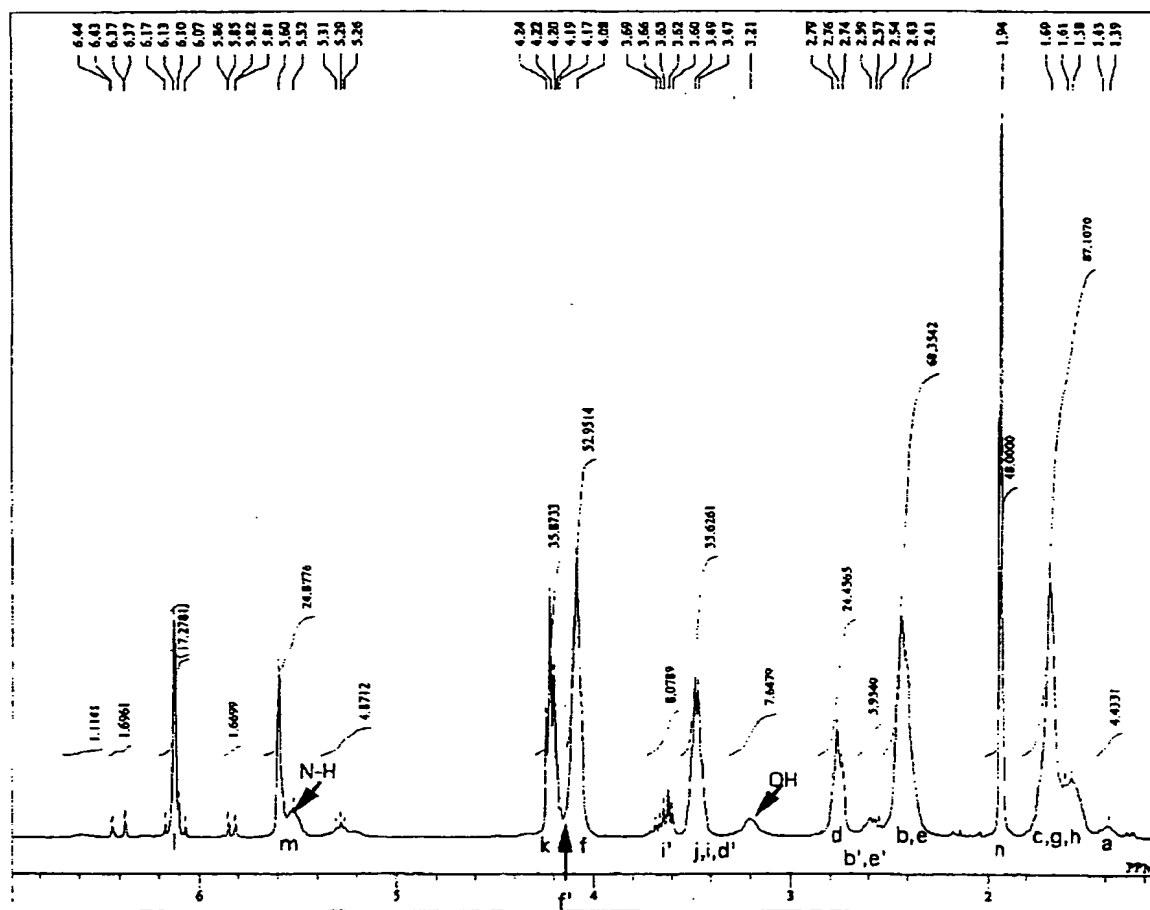
【図3】



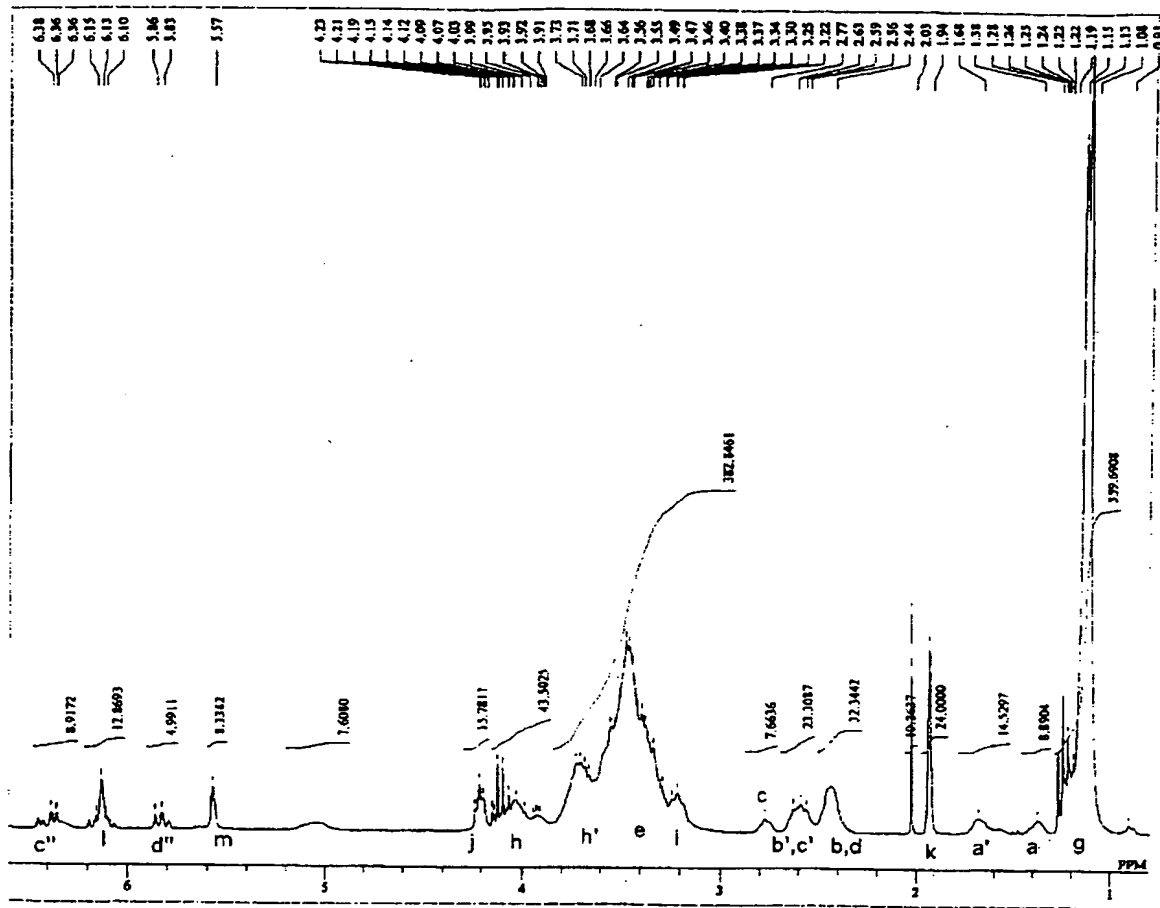
【图 4】



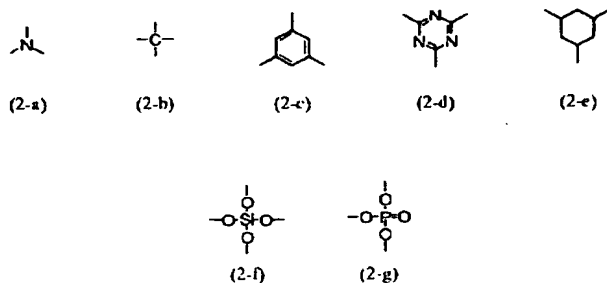
【図5】



【図6】



【化 1】



【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】上記のジイソシアネート化合物(c-2)としては、ジイソシアネートイソホロン、ジイソシアネート4,4'-ジフェニルメタン、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジイソシアネートトルイレン、ジイソシアネートヘキサメチレン、ジイソシアネート4-メチル-m-フェニレ

ン、ナフチレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等を挙げることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターム (参考)

C 0 9 D 5/00
11/10C 0 9 D 5/00
11/10

C 4 J 0 4 3

F ターム (参考) 4J027 AG12 AG23 AG24 AH03 AJ06
BA01 CD08
4J031 BA29 BB01 BB03 BC07 BD12
CD29
4J034 DA01 DA05 DR04 HA01 HA04
HA18 HB11 HC12 HC73 LA23
LA33 QA05 RA07 RA08
4J038 FA241 MA14 PA17
4J039 AD21 AE04 AE08 AE09 AF03
EA04 EA48
4J043 PA13 QB58 QC02 RA08 SA09
SA11 SA62 SA71 SA78 SA85
SA87 TA02 TA07 TA11 TA35
TA38 TA53 TA72 TA78 TA79
UB231 WA06 WA16 ZB03
ZB22

This Page Blank (uspto)
